

**JAPAN PATENT OFFICE**

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

DATE OF APPLICATION : August 30, 2002

APPLICATION NUMBER : Patent Application 2002-255134

APPLICANT(S) : NEC Electronics Corporation

May 23, 2003

Commissioner, Patent Office

Shinichiro Ota

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

S. Ohnishi  
Filed 8/25/03  
Q 76993  
10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月30日

出願番号

Application Number:

特願2002-255134

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-255134 ]

出願人

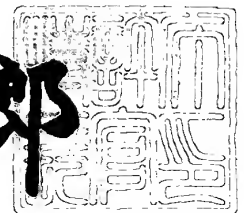
Applicant(s):

NECエレクトロニクス株式会社

2003年 5月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3038516

【書類名】 特許願

【整理番号】 74112706

【提出日】 平成14年 8月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/66

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

    【氏名】 大西 貞之

【特許出願人】

    【識別番号】 000004237

    【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100110928

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 速水 進治

    【電話番号】 03-3461-3687

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 138392

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0110433

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体基板と該半導体基板上に設けられた層間絶縁膜とを備え、前記層間絶縁膜は、分子内に芳香環を含むシリコン含有化合物により構成される密着膜と、比誘電率 4 以下の有機低誘電率材料により構成され前記密着膜に接して設けられた低誘電率膜と、からなる積層膜を含むことを特徴とする半導体装置。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の半導体装置において、前記芳香環は縮合環であることを特徴とする半導体装置。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の半導体装置において、前記シリコン含有化合物は分子内にベンゾシクロブテン単位を有することを特徴とする半導体装置。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 いずれかに記載の半導体装置において、前記シリコン含有化合物は、分子内にシリレン単位を有することを特徴とする半導体装置。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の半導体装置において、前記シリコン含有化合物は、ジビニルシロキサン・ビス・ベンゾシクロブテン単位を有するモノマーが重合してなる高分子化合物であることを特徴とする半導体装置。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 5 いずれかに記載の半導体装置において、前記シリコン含有化合物は、前記モノマーがプラズマ重合してなる高分子化合物であることを特徴とする半導体装置。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の半導体装置において、前記有機低誘電率材料は、Si-H 結合を実質的に含まないことを特徴とする半導体装置。

【請求項 8】 請求項 7 に記載の半導体装置において、前記有機低誘電率材料はメチルシルセスキオキサンであることを特徴とする半導体装置。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の半導体装置において、前記

有機低誘電率材料はSiOCであることを特徴とする半導体装置。

【請求項10】 請求項1乃至9いずれかに記載の半導体装置において、前記積層膜は、前記密着膜および前記低誘電率膜がこの順で積層してなることを特徴とする半導体装置。

【請求項11】 請求項1乃至10いずれかに記載の半導体装置において、半導体基板上に設けられた金属配線をさらに備え、該金属配線上に前記積層膜が設けられたことを特徴とする半導体装置。

【請求項12】 請求項11に記載の半導体装置において、前記金属配線に接して前記密着膜が設けられ、さらにその上に前記低誘電率膜が設けられたことを特徴とする半導体装置。

【請求項13】 請求項11に記載の半導体装置において、前記金属配線上に金属拡散防止膜が設けられ、該金属拡散防止膜上に前記密着膜および前記低誘電率膜がこの順で設けられたことを特徴とする半導体装置。

【請求項14】 請求項11に記載の半導体装置において、前記金属配線の上面にキャップメタルが設けられ、該キャップメタルの上面に接して前記密着膜が形成されたことを特徴とする半導体装置。

【請求項15】 半導体基板上に、分子内に芳香環を含むシリコン含有化合物により構成される密着膜を形成する工程と、

前記密着膜の上面に、比誘電率4以下の有機低誘電率材料により構成される低誘電率膜を形成する工程と、

を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項16】 請求項15に記載の半導体装置の製造方法において、密着膜を形成する前記工程の後、該密着膜に対してUV処理またはプラズマ処理を施し、その後、低誘電率膜を形成する前記工程を実施することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項17】 請求項15に記載の半導体装置の製造方法において、半導体基板上に金属配線を形成する工程をさらに含み、該工程の後、密着膜を形成する前記工程を実施することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項18】 請求項15に記載の半導体装置の製造方法において、金属

配線を形成する前記工程と、密着膜を形成する前記工程との間に、金属配線上に金属拡散防止膜を形成する工程をさらに含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 1 9】 請求項 1 5 に記載の半導体装置の製造方法において、前記金属配線の上面にキャップメタルを形成する工程をさらに含み、該キャップメタルの上面に接して前記密着膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2 0】 半導体基板上に、比誘電率 4 以下の有機低誘電率材料により構成される低誘電率膜を形成する工程と、前記低誘電率膜の上面に、分子内に芳香環を含むシリコン含有化合物により構成される密着膜を形成する工程と、を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2 1】 請求項 1 5 乃至 2 0 いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記密着膜を形成する工程は、ジビニルシロキサン・ビス・ベンゾシクロブテン単位を有するモノマーを重合する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2 2】 請求項 2 1 に記載の半導体装置の製造方法において、前記密着膜を形成する工程は、前記モノマーをプラズマ重合する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2 3】 請求項 1 5 乃至 2 2 いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記有機低誘電率材料は、Si-H結合を実質的に含まないことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2 4】 請求項 2 3 に記載の半導体装置の製造方法において、前記有機低誘電率材料はメチルシルセスキオキサンであることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2 5】 請求項 1 5 乃至 2 2 いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記有機低誘電率材料はSiOCであることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、低誘電率絶縁材料を用いた層間絶縁膜の密着性を改善する技術に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、半導体素子の高速動作性に対する要求に伴い、層間絶縁膜を従来のシリコン酸化膜(誘電率 $k=4.3$ 程度)から低誘電率化した材料に変更し、配線間容量を低減する検討が精力的に行われている。低誘電率絶縁材料として、誘電率3程度のHSQ、MSQ、芳香族含有有機樹脂材料などがあるが、さらに低誘電率化させるために、膜中に微細な空孔(ポア)を導入したりモノマーの分子構造を空隙のある構造とすることで膜の密度を下げた、ポーラス材料の開発が検討されている。こうしたポーラス材料の中には、誘電率を2.2程度まで下げたものも報告されている。このような材料を層間絶縁膜に用いることで、配線間のクロストークを低減でき、素子の高速動作を実現することが可能となる。

## 【0003】

しかしながら、低誘電率絶縁材料からなる膜は、その膜の上部または下部に形成される膜と密着不良を起こす場合がある。特に絶縁膜材料をポーラス化した場合、膜密度が低下し、密着性の低下が顕著となる。

## 【0004】

特開2001-326222号公報には、こうした低誘電率膜の密着不良を解決する技術が開示されている。図1は同公報に従来技術として記載された配線構造の断面図である。この配線構造はシリコン窒化膜1上にMSQ膜2およびシリコン酸化膜4がこの順で積層された層間絶縁膜を備え、この層間絶縁膜中にバリアメタル膜5および銅膜6からなる銅配線が形成されている。ここで、MSQ膜2は有機材料からなるのに対しシリコン酸化膜4は無機材料からなっているため、両者の間で密着不良が生じ、極端な場合には剥離が生じることがあった。このような問題に対し、上記公報では、図2に示すようにMSQ膜2およびシリコン酸化膜4の間にMHSQ(メチル化ヒドロジェンシルセスキオキサン)膜3を設けることで密着性の向上を図っている。同公報によれば、図示した例ではMH

SQ膜3が用いられているが、ほかに、分子中にSi-H基を有するポリシロキサン化合物を用いることができるとされており、こうした材料からなる膜を用いることにより密着性が改善される理由として、Si-H基が脱水素化して反応活性部位が発生され、上部および下部の絶縁膜と反応を起こすことによるものと推察される、と記載されている。

## 【0005】

ところが、MSQのような低誘電率材料を用いる場合、上記公報で指摘されている箇所とは異なる部分における密着不良が発生することがあった。図3は、MSQを用いる従来の配線構造断面図である。この配線構造は、SiCN膜100上にMSQ膜102、SiCN膜108およびMSQ膜112がこの順で積層されている。MSQ膜102中には配線溝が形成され、この配線溝中にバリアメタル膜104および銅膜106からなる銅配線が形成されている。この配線構造において、SiCN膜108およびMSQ膜112の間の界面で密着不良が起こり、極端な場合、剥離が生じることもあった。これは、MSQの有する疎水性のメチル基が、SiCNに対して低い親和性を示すため、密着不良が生じるものと考えられる。

## 【0006】

このような密着不良を改善するため、SiCN膜108の材料の変更をすることも考えられる。しかしながら、SiCN膜108は銅配線を構成する銅の拡散防止膜としての機能を果たしているため、その材料変更にも一定の制約がある。

## 【0007】

上述した、MSQの下界面における密着性不良の課題に対する解決策は、前記特開2001-326222号公報には記載されていない。また、同公報記載の技術では、密着性改善のためにSi-H基を有する材料を用いているが、このSi-H基は比較的反応活性なため、エッチング加工時のプラズマや有機剥離液によりSi-H基が脱水素化して吸湿し、誘電率の上昇を招く懸念がある。さらに、誘電率を下げるためにMHSQ膜をポーラス化した場合には、ポアを經由してプラズマや剥離液が侵入するため、吸湿や誘電率上昇等の膜質劣化が懸念される。



## 【 0 0 0 8 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みなされたものであって、層間絶縁膜の誘電率上昇をもたらすことなく、低誘電率膜と他の膜との間の密着性を向上させることを課題とする。

## 【 0 0 0 9 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、半導体基板と該半導体基板上に設けられた層間絶縁膜とを備え、上記層間絶縁膜は、分子内に芳香環を含むシリコン含有化合物により構成される密着膜と、比誘電率 4 以下の有機低誘電率材料により構成され上記密着膜に接して設けられた低誘電率膜と、からなる積層膜を含むことを特徴とする半導体装置が提供される。

## 【 0 0 1 0 】

この半導体装置は、低誘電率膜に接して密着膜が設けられている。この密着膜は分子内に芳香環を含むシリコン含有化合物により構成されるため、低誘電率膜を構成する有機材料との親和性が高い。したがって、低誘電率膜と密着膜との間が強固に密着する。

## 【 0 0 1 1 】

また本発明によれば、半導体基板上に、分子内に芳香環を含むシリコン含有化合物により構成される密着膜を形成する工程と、上記密着膜の上面に、比誘電率 4 以下の有機低誘電率材料により構成される低誘電率膜を形成する工程と、を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

## 【 0 0 1 2 】

また本発明によれば、半導体基板上に、比誘電率 4 以下の有機低誘電率材料により構成される低誘電率膜を形成する工程と、上記低誘電率膜の上面に、分子内に芳香環を含むシリコン含有化合物により構成される密着膜を形成する工程と、を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

## 【 0 0 1 3 】

本発明の半導体装置の製造方法によれば、低誘電率膜と密着膜との間が強固に

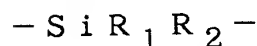
密着した構造の半導体装置を安定的に製造することができる。

【0014】

本発明において、密着膜を構成するシリコン含有化合物の有する芳香環は縮合環であることが好ましい。こうすることによって、低誘電率膜を構成する有機材料との親和性がより高まり、低誘電率膜と密着膜との間の密着性がさらに向上する。このような縮合環としては、たとえばベンゾシクロブテン単位等が挙げられる。

【0015】

密着膜を構成するシリコン含有化合物は、分子内にシリレン単位を有するものとするのが好ましい。ここでいうシリレン単位とは、



(但し  $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  は、水素または炭化水素基である)

で表される単位であり、これらを複数含む分子構造としてもよい。こうしたシリレン単位を分子内に含む構造とした場合、密着膜中に発生した応力を緩和しやすくなる。

【0016】

密着膜を構成するシリコン含有化合物は高分子化合物とすることができる。たとえば、ジビニルシロキサン・ビス・ベンゾシクロブテン単位を有するモノマーを重合することにより得ることができる。重合方法は熱重合法やプラズマ重合法等を採用することができる。このうち、プラズマ重合法を用いた場合、得られるポリマーの耐熱性が顕著に向上するため好ましい。密着膜を形成した後、この密着膜をプラズマ処理し、その後、低誘電率膜を形成することとしてもよい。こうすることによって、より密着性を向上させることができる。この場合、密着膜および低誘電率膜をいずれもCVD法により形成することとすれば、半導体基板を真空中に置いたまま一連の処理を行うことができ、製造工程を簡便にすることができる。

【0017】

本発明において、有機低誘電率材料は、誘電率が低く耐熱性に優れるものが好ましく、たとえば  $\text{SiOC}$  等が挙げられる。

## 【 0 0 1 8 】

また、有機低誘電率材料は、加工時のプラズマダメージや有機剥離液ダメージによる誘電率上昇を抑える観点から、Si-H結合を実質的に含まない分子構造を有する化合物を用いることが好ましい。好ましい例としてはメチルシルセスキオキサン等が挙げられる。

## 【 0 0 1 9 】

積層膜の膜構造は、密着膜および低誘電率膜が接していればどの順に積層していてもよいが、密着膜、低誘電率膜の順に積層した構造とした場合、より優れた密着性が得られる。

## 【 0 0 2 0 】

本発明において、半導体基板上に金属配線を設け、この上に上述した構成の積層膜を設けても良い。この場合、金属配線上に接して密着膜を設け、さらにその上に低誘電率膜を積層することができる。また、金属配線上に金属拡散防止膜を設け、その上に密着膜、低誘電率膜の順に積層することもできる。このように金属配線上に上記積層膜を設けた場合、金属配線からの金属の拡散を防止しつつ層間絶縁膜の密着性を向上させることができる。

## 【 0 0 2 1 】

金属配線を備える構成を採用した場合、金属配線の上面にキャップメタルを設け、その上面に接して上記密着膜が形成することもある。キャップメタルは、金属配線を構成する金属の拡散を抑制し、金属配線のストレスマイグレーションを防止する等の役割を果たす。キャップメタル上に密着膜を設ける上記構成を採用した場合、金属配線上の拡散防止膜を省略できるため、配線間寄生容量を低減できる。

## 【 0 0 2 2 】

本発明において、密着膜形成後、UV処理またはプラズマ処理を施し、その後、低誘電率膜を設けても良い。このようにすれば、密着膜と低誘電率膜の間の密着性をより強固にすることができる。

## 【 0 0 2 3 】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施の形態について図面を参照して説明する。

ロジック系デバイス等においては、図13のように複数の配線層が積層した多層配線構造がしばしば採用される。この配線構造では、シリコン基板400上の第一層406に、ゲート電極402および不純物拡散層404からなるトランジスタが形成され、その上に、層間絶縁膜425a、425bがこの順で積層している。これらの層間絶縁膜中には、それぞれ銅配線422a、422bが形成されている。銅配線422aと不純物拡散層404はコンタクトホール408により接続されている。配線の最上層には、保護膜414が形成されている。

#### 【0024】

この多層配線層中の銅配線422bの構造の詳細および製造方法について、例を挙げて説明する。なお、以下の説明において、「BCB」とは、ベンゾシクロブテン (Benzocyclobutene) を意味する。

#### 【0025】

##### 第一の実施の形態

図4は本実施形態に係る配線構造の断面図である。この配線構造は、SiCN膜100上にMSQ膜102、SiO<sub>2</sub>膜107、SiCN膜108、BCB膜110およびMSQ膜112がこの順で積層され、MSQ膜102中に、バリアメタル膜104および銅膜106からなる銅配線が形成されている。バリアメタル膜104は、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、Taがこの順で積層した構造となっている。SiCN膜100、108は、銅の拡散防止膜としての機能を果たす。ここではSiCNを用いたが、ほかに、SiN、SiC等、種々の材料を用いることができる。SiCN膜108およびMSQ膜112の間には、プラズマ重合により形成されたBCB膜110が設けられている。図示した配線構造におけるそれぞれの膜の厚みは、たとえば以下のようにする。

SiCN膜100	20～100nm
MSQ膜102	200～400nm
銅膜106	200～400nm
SiO <sub>2</sub> 膜107	50～200nm
SiCN膜108	20～100nm

BCB膜110 20~200nm

MSQ膜112 300~1000nm

#### 【0026】

BCB膜110は、SiCN膜108およびMSQ膜112の両方に対して高い密着性を示すため、従来問題であったSiCN膜108およびMSQ膜112の間の密着不良を改善することができる。また、銅配線の上部には、比誘電率がきわめて低いMSQ膜112が形成されているため、上下方向および水平方向に隣接する配線間の寄生容量を効果的に低減できる。

また、BCB膜110は、SiCN膜108と同じく銅の拡散防止性があるため、BCB膜を挿入した分SiCN膜の膜厚を薄くできる。たとえば、BCB膜を用いない従来の構造では、銅の拡散を防止するためにSiCN膜の膜厚は50nm程度以上の膜厚が必要であるが、BCB膜を25nm挿入することで、SiCN膜の膜厚を25nmに薄くしても、銅の拡散は防止できる。このように、SiCN膜（誘電率4.8）の膜厚を薄くし、より誘電率の低いBCB膜（誘電率2.7）を挿入することで、配線間の寄生容量を低減できる。

#### 【0027】

次に、図4に示した配線構造の製造方法について説明する。図5は、図4の配線構造の製造方法を示す工程断面図である。まず、SiCN膜100上にMSQ膜102、SiO<sub>2</sub>膜107をこの順で形成した後、公知のダマシンプロセスを用いて、バリアメタル膜104および銅膜106からなる銅配線を形成する（図5（a））。SiO<sub>2</sub>膜107を設けているのは、その上部の銅拡散防止膜（本実施形態ではSiCN膜108）との密着性を改善するとともに、レジストアッシング時のMSQ膜102のプラズマダメージを防止するためである。続いて、基板全面にSiCN膜108を形成し、その上にBCB膜110を形成する（図5（b））。

#### 【0028】

BCB膜110はプラズマ重合法、スピコート法等の方法を用いて形成することができる。このうち、プラズマ重合法を用いれば、スピコート法で作成したものに比べ、より高い耐熱性を得ることができる。具体的にはスピコート法

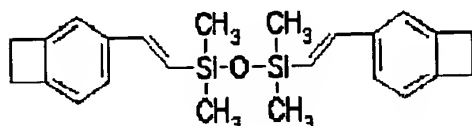
で作成したものは 3 5 0℃ 程度の耐熱性を有するのに対し、プラズマ重合法により得られた B C B 膜は 4 0 0℃ 程度の耐熱性を有する。本実施形態では、プラズマ重合法で形成する例について説明する。

## 【 0 0 2 9 】

本実施形態では、下記式で示されるジビニルシロキサンベンゾシクロブテン・モノマーを気化させて、気化したこのモノマーを H e 等のプラズマ中に導入してプラズマ重合し、B C B 膜 1 1 0 を得る。

## 【 0 0 3 0 】

## 【化 1】



## 【 0 0 3 1 】

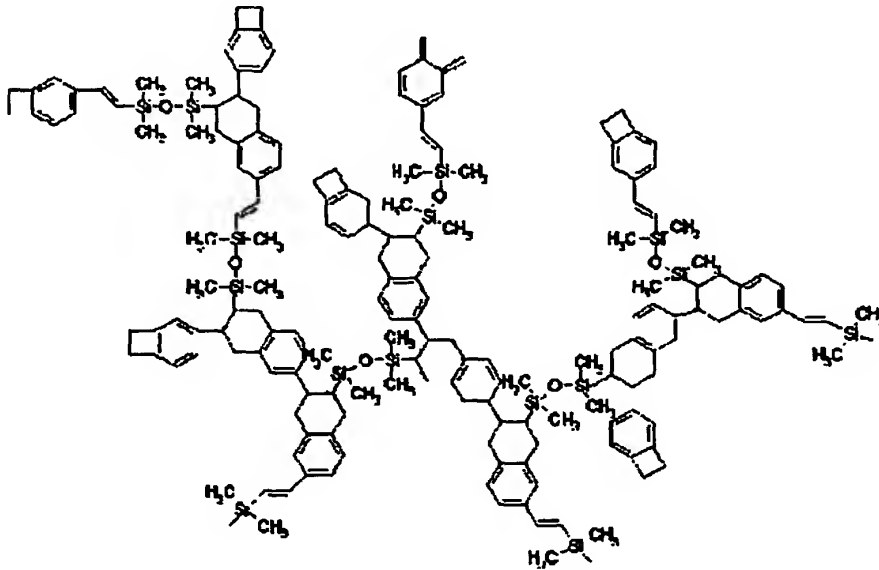
プラズマ重合法による B C B 膜の形成方法の詳細は特開 2 0 0 0 - 1 0 0 8 0 3 号公報等に記載されている。プラズマ重合法では、例えば、0. 1 g / m i n で供給される B C B モノマーの気化温度を 2 0 0℃ とし、流量 5 0 0 s c c m の H e キャリアガスで反応室に送り、1 3. 5 6 M H z の R F パワーの印加されたシャワーヘッドから H e プラズマ中に B C B モノマーガスを供給し、4 0 0℃ に加熱した基板上にプラズマ重合 B C B 膜を成長させる。このプラズマ重合 B C B 膜の比誘電率は 2. 5 ~ 2. 6 であり、熱重合で形成した B C B 膜よりも小さな値となる。上述のプラズマ重合法により B C B 膜が得られることは、フーリエ変換赤外線分光スペクトルの測定により確認されている。

## 【 0 0 3 2 】

プラズマ重合により得られる B C B 膜は、以下の式に示す構造を有しているものと推察される。

## 【 0 0 3 3 】

## 【化 2】



## 【0034】

プラズマ重合によるBCB膜では400℃以上の耐熱性が得られると共に化学的安定性の向上が図られ、さらに機械的強度も十分であることが確認されている。

## 【0035】

BCB膜110成膜後、続いてその上にMSQ膜112を形成する。MSQ膜112は、スピコート法により形成する。

## 【0036】

以上のようにして図4に示す配線構造が得られる。この配線構造を採用することにより、信頼性に優れた素子構造を形成することが可能となる。

## 【0037】

なお、図4ではSiCN膜108とMSQ膜112の間にBCB膜を設けたが、これだけでなく、図4中SiCN膜100とMSQ膜102との間、あるいはMSQ膜102とSiO<sub>2</sub>膜107との間にBCBからなる膜を設けても良い。こうした配線構造の例を図6(a)および図6(b)に示す。

## 【0038】

## 第二の実施の形態

本実施形態では低誘電率膜材料としてSiOC膜を用いた例を示す。図7は、本実施形態を示す配線構造の断面図である。この配線構造では、SiCN膜10

0上にSiOC膜101、SiO<sub>2</sub>膜107、SiCN膜108、BCB膜110およびSiOC膜113が、この順で積層され、SiOC膜101およびSiO<sub>2</sub>膜107中に形成された配線溝にバリアメタル膜104および銅膜106からなる銅配線が形成されている。図示した配線構造におけるそれぞれの膜の厚みは、たとえば以下のようにする。

SiCN膜100	20～100nm
SiOC膜101	200～400nm
SiO <sub>2</sub> 膜107	50～200nm
銅膜106	200～400nm
SiCN膜108	20～100nm
BCB膜110	20～200nm
SiOC膜113	300～1000nm

## 【0039】

BCB膜110は、SiCN膜108およびSiOC膜113の両方に対して高い密着性を示すため、従来問題であったSiCN膜108およびSiOC膜113の間の密着不良が改善することができる。

## 【0040】

以下、この配線構造の製造工程について、図8を参照して説明する。

## 【0041】

まず、図8(a)に示すように、SiCN膜100、SiOC膜101およびSiO<sub>2</sub>膜107をこの順で形成した後、SiOC膜101およびSiO<sub>2</sub>膜107中に、公知のダマシンプロセスにより、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、Taがこの順で積層したバリアメタル膜104および銅膜106からなる銅配線を形成する。SiO<sub>2</sub>膜107を設けているのは、その上部の銅拡散防止膜（本実施形態ではSiCN膜108）との密着性を改善するとともに、レジストアッシング時のSiOC膜101のプラズマダメージを防止するためである。

## 【0042】

続いて、この上にSiCN膜108およびプラズマ重合によるBCB膜110をこの順で成膜する（図8(b)）。BCB膜110の成膜方法は、第一の実



施の形態で述べたとおりである。

#### 【0043】

その後、BCB膜110上に、プラズマCVD法によりSiOC膜113を形成する(図8(c))。SiOC膜113は、プラズマCVD法により形成することができる。原料ガスとしては、モノシラン( $\text{SiH}_4$ )ガス、アルキルシランガスおよび酸化性ガスの混合ガスを用いることが好ましい。アルキルシランガスとしては、モノメチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシランまたはテトラメチルシラン等が挙げられ、これらを単独で使用、または2種以上を併用することができる。このうちトリメチルシランが好適に用いられる。酸化性ガスとは、アルキルシランに対する酸化作用を示すガスであって、分子中に酸素元素を含むものが用いられる。たとえば、NO、 $\text{NO}_2$ 、CO、 $\text{CO}_2$ および $\text{O}_2$ からなる群から選ばれる一または二以上のガスを用いることができ、このうち、酸化力の強さが適度であることから、NOおよび $\text{NO}_2$ が好ましく用いられる。本実施形態では、原料ガスとして、トリメチルシランおよび $\text{N}_2\text{O}$ の混合ガスを用いる。

以上により、図7に示す配線構造が得られる。

#### 【0044】

SiOC膜101およびSiOC膜113を構成するSiOCは、第一の実施の形態で用いたMSQと同様に疎水性の高い膜であるため、隣接する絶縁膜との密着性が十分に得られないことがある。本実施形態によればSiOC膜と他の膜との間にプラズマ重合法により形成されたBCB膜が介在するため、層間絶縁膜の密着性が大幅に改善される。なお、本実施形態ではSiCN膜108とSiOC膜113との間にBCB膜110を設けたが、同様にSiCN膜100およびSiOC膜101との間にBCB膜を介在させた構造を採用することもできる。

#### 【0045】

##### 第三の実施の形態

本実施形態は、銅配線上部にキャップメタル膜を設けた配線構造に対し、BCB膜を適用した例である。本実施形態に係る配線構造を図9に示す。この配線構造はSiCN膜100上にMSQ膜102、BCB膜110およびMSQ膜11

2がこの順で積層され、MSQ膜102中にバリアメタル膜104および銅膜106からなる銅配線が形成されている。銅膜106の上部には、キャップメタル116が形成されている。

#### 【0046】

キャップメタル116は、銅よりもマイグレーション耐性に優れる金属材料からなり、銅が層間絶縁膜中に拡散することを抑制するとともに、銅配線のストレスマイグレーションを防止する役割を果たす。キャップメタル116を構成する材料としては、たとえば、無電解ニッケル合金、無電解コバルト合金等を例示することができ、これらに適宜、ボロンやリン等を含有させることができる。また、銀-銅合金をキャップメタルとすることもできる。

#### 【0047】

図9に示した配線構造は、図4、図6および図7に示した配線構造と異なり、銅拡散防止膜としてのSiCN膜108を設けず、銅配線上に直接BCB膜110を設けている。本実施形態ではキャップメタル116により銅の拡散がある程度抑制されるため、このキャップメタル116とBCB膜110の相乗作用により銅の拡散が防止される。したがって図4等の配線構造で設けているSiCN膜108を省略することができる。従来、SiCN膜108を設けた構造では、SiCNの高い誘電率により、隣接配線間の寄生容量が増加し、配線遅延が問題となる場合があった。本実施形態の構成によれば、このような問題が解消され、高速動作性および信頼性がより改善された素子を実現することが可能となる。

#### 【0048】

以下、この配線構造の製造工程について、図10を参照して説明する。まず、SiCN膜100上にMSQ膜102を形成した後、公知のダマシンプロセスを用いて、バリアメタル膜104および銅膜106からなる銅配線を形成する（図10（a））。続いて、無電解選択めっき法により、銅膜106上部に選択的にキャップメタル116を形成する。（図10（b））。キャップメタル116は、CoBやNiBにより形成することができる。

その後、プラズマ重合法によりBCB膜110を形成し、さらにその上に、スピコート法によりMSQ膜112をこの順で形成する（図10（c））。以上

により、図 9 に示す配線構造が得られる。

【 0 0 4 9 】

【実施例】

MSQ 膜と他の絶縁膜との密着性を 4 点曲げ試験により評価した。図 1 1 ( a ) は、本実施例で実施した 4 点曲げ試験の試料配置状態を示す図である。4 点の支点を有する保持具に試料が配置される。図 1 1 ( b ) は、この試料の断面図である。基板 2 2 1 上に MSQ 膜 2 2 2、シリコン酸化膜 2 2 3、エポキシ層 2 2 4 およびシリコン層 2 2 5 がこの順で積層した構造となっている。シリコン層 2 2 5 の中央部分にはノッチが導入されている。この試料に荷重が加わると、図 1 1 ( c ) に示すように、ノッチ先端から進行した亀裂が基板 2 2 1 に到達し、その箇所から、水平に MSQ 膜 2 2 2 / 基板 2 2 1 界面方向に亀裂が進行する。この時印加された荷重から、基板 2 2 1 と MSQ 膜 2 2 2 との間の密着性が求められる。

【 0 0 5 0 】

基板 2 2 1 は、単結晶シリコン基板上に SiCN 膜を形成したもので、その上に適宜、BCB 膜を形成したものである。試料 NO. 1 は、SiCN 膜上にプラズマ重合法により BCB 膜を形成し、この BCB 膜を UV 処理した後、その上に MSQ 膜 2 2 2 を形成したものである。UV 処理は、室温で UV ランプにて 1 0 秒程度、UV 照射した。試料 NO. 2 は、SiCN 膜上にプラズマ重合法により BCB 膜を形成し、UV 処理をせずに、その上に MSQ 膜 2 2 2 を形成したものである。試料 NO. 3 は、SiCN 膜上に直接 MSQ 膜 2 2 2 を形成したものである。BCB 膜は、第一の実施の形態で述べたのと同様の方法により形成した。すなわち、前述のジビニルシロキサンベンゾシクロブテン・モノマーを気化させて He 等のプラズマ中に導入することによってプラズマ重合し、BCB 膜を得た。BCB モノマーの気化温度は 2 0 0 °C とし、流量 5 0 0 s c c m の He キャリアガスで反応室に送り、1 3 . 5 6 M H z の R F パワーの印加されたシャワーヘッドから He プラズマ中に BCB モノマーガスを供給し、4 0 0 °C に加熱した基板上にプラズマ重合 BCB 膜を成長させた。BCB 膜が得られたことは、フーリエ変換赤外線分光スペクトルの測定により確認した。

【 0 0 5 1 】

以上のNO. 1～NO. 3の試料について、基板221、MSQ膜222間の密着性を評価した結果を図12に示す。BCB膜を設けることにより密着性が改善されること、BCB膜にUV処理を施すとさらに密着性が向上することが明らかになった。

【 0 0 5 2 】

なお、上記NO. 1の試料ではUV処理を施したが、窒素や水素を含むプラズマ処理によっても同様の効果が得られることが確認された。また、BCB表面を軽く酸化する目的で、酸素または $N_2O$ を含むプラズマ処理を行うのも有効である。

【 0 0 5 3 】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、分子内に芳香環を含むシリコン含有化合物により構成される密着膜と、比誘電率4以下の有機低誘電率材料により構成され上記密着膜に接して設けられた低誘電率膜と、からなる積層膜を設けているため、従来、課題となっていた低誘電率膜の密着性を効果的に改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

従来の配線構造の一例を示す図である。

【図2】

従来の配線構造の一例を示す図である。

【図3】

従来の配線構造の一例を示す図である。

【図4】

本発明に係る配線構造の一例を示す図である。

【図5】

本発明に係る配線構造の製造方法の一例を示す図である。

【図6】

本発明に係る配線構造の一例を示す図である。

【図 7】

本発明に係る配線構造の一例を示す図である。

【図 8】

本発明に係る配線構造の製造方法の一例を示す図である。

【図 9】

本発明に係る配線構造の一例を示す図である。

【図 1 0】

本発明に係る配線構造の製造方法の一例を示す図である。

【図 1 1】

層間密着性の評価方法を説明するための図である。

【図 1 2】

層間密着性の評価結果を示す図である。

【図 1 3】

多層配線構造の断面図である。

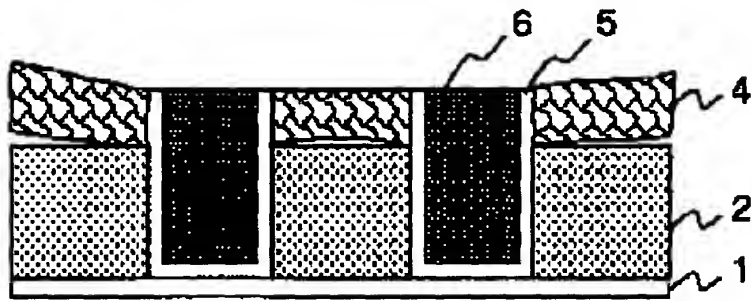
【符号の説明】

- 1 シリコン窒化膜
- 2 MSQ膜
- 3 MHSQ膜
- 4 シリコン酸化膜
- 5 バリアメタル膜
- 6 銅膜
- 1 0 0 SiCN膜
- 1 0 1 SiOC膜
- 1 0 2 MSQ膜
- 1 0 4 バリアメタル膜
- 1 0 6 銅膜
- 1 0 7 SiO<sub>2</sub>膜
- 1 0 8 SiCN膜

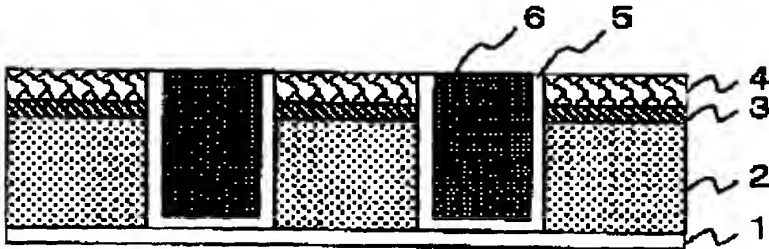
- 110 BCB膜
- 112 MSQ膜
- 113 SiOC膜
- 116 キャップメタル膜
- 221 基板
- 222 MSQ膜
- 223 シリコン酸化膜
- 224 エポキシ層
- 225 シリコン層
- 400 シリコン基板
- 402 ゲート電極
- 404 不純物拡散層
- 406 第一層
- 408 コンタクトホール
- 414 保護膜
- 425 a、425 b 層間絶縁膜
- 422 a、422 b 銅配線

【書類名】 図面

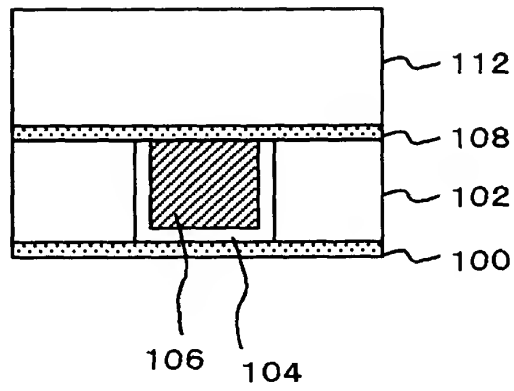
【図 1】



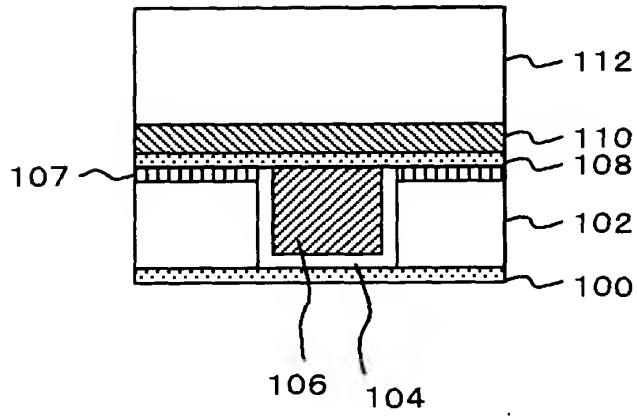
【図 2】



【図 3】

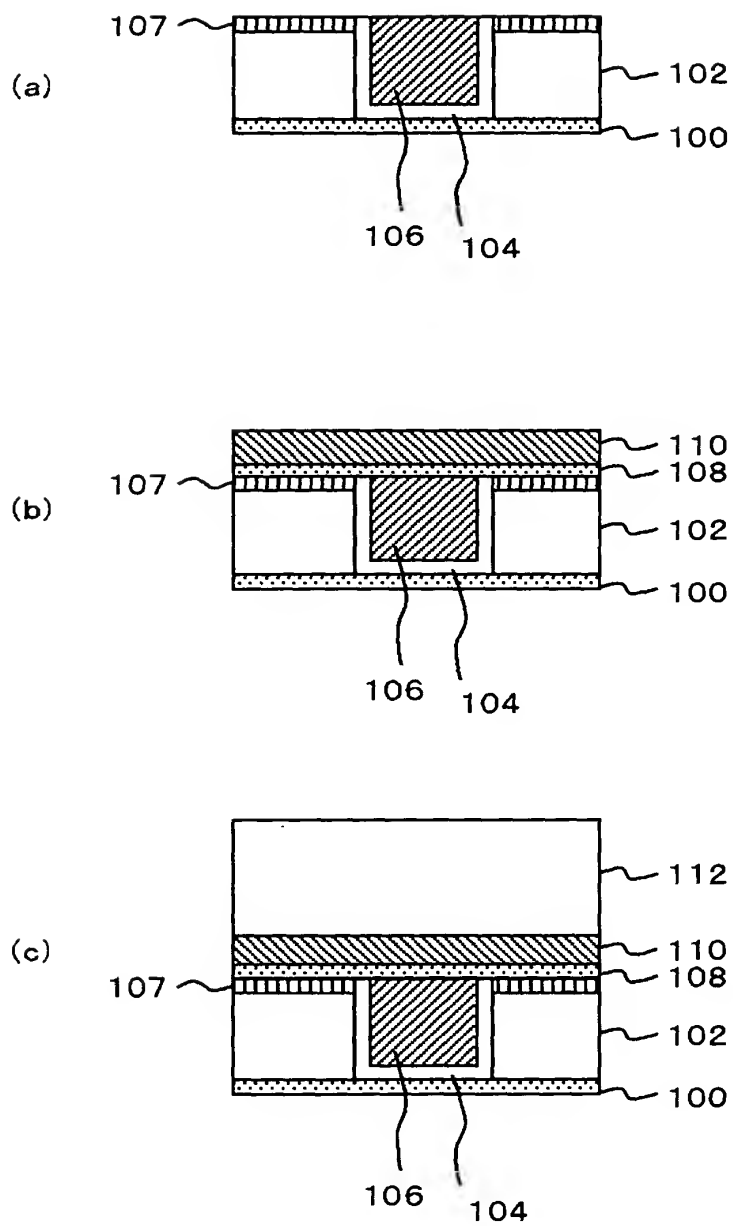


【図 4】

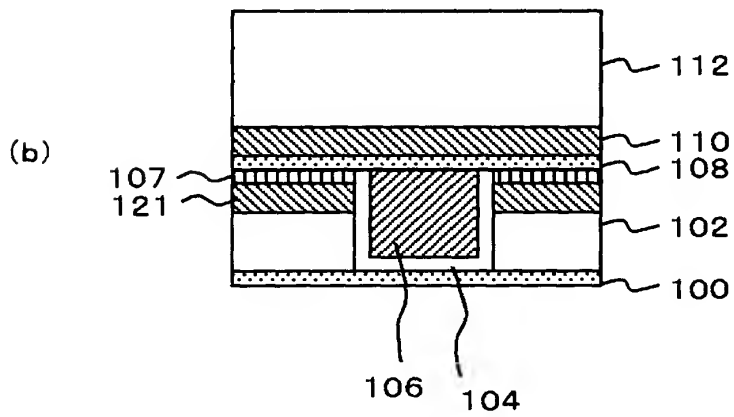
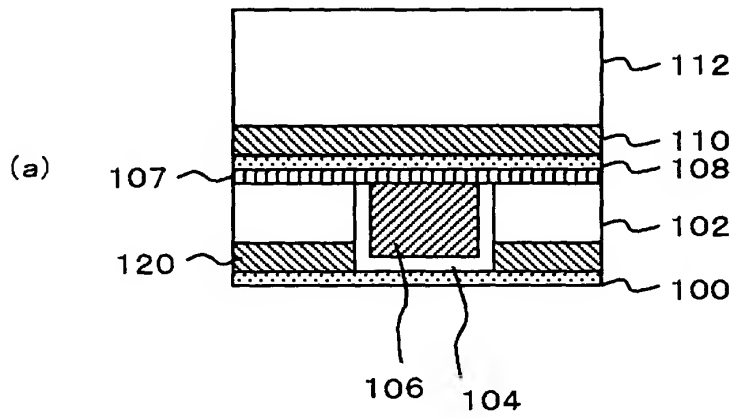




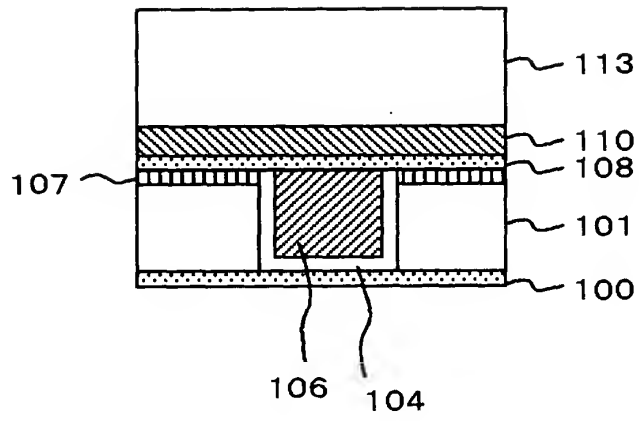
【図 5】



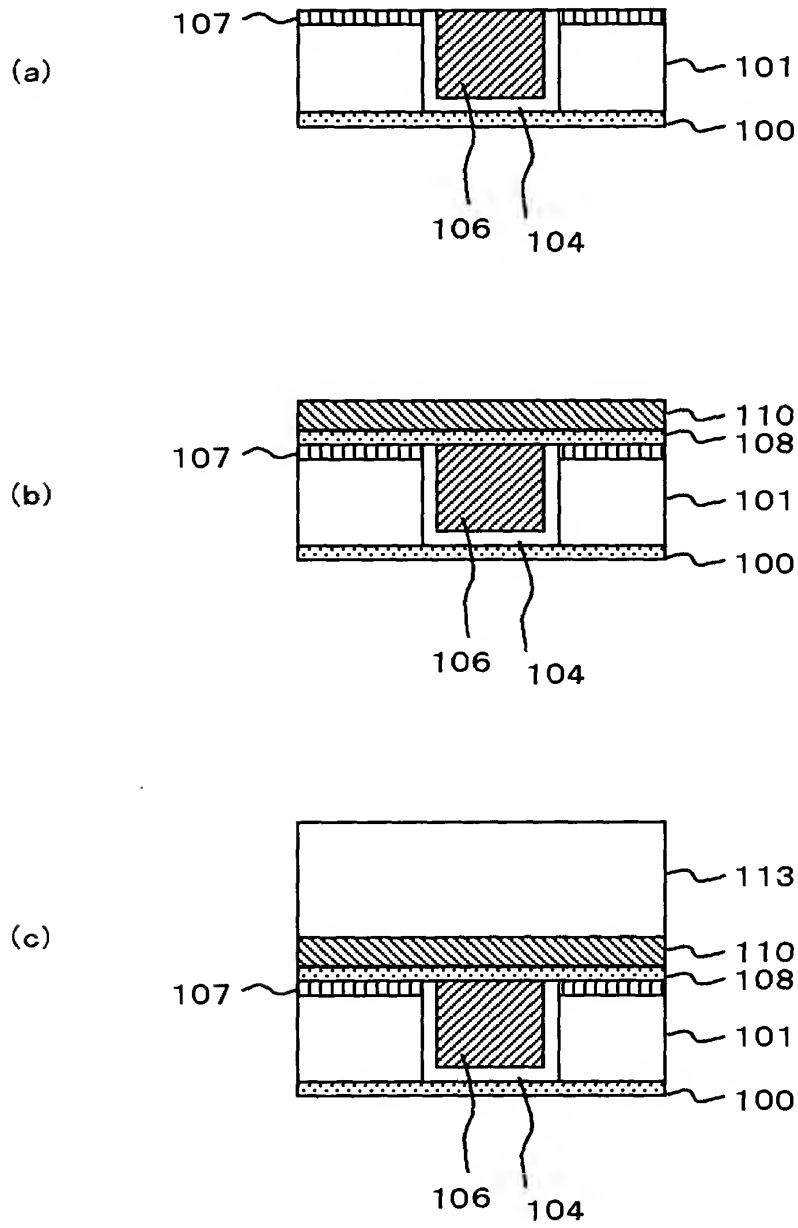
【図 6】



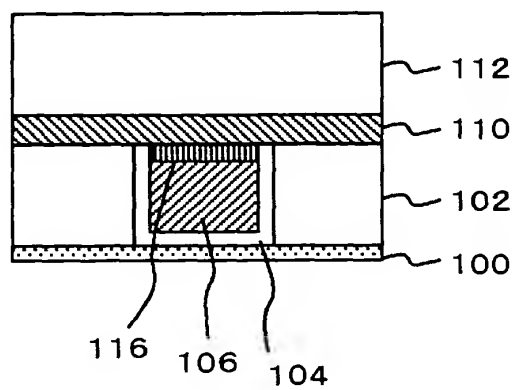
【 図 7 】



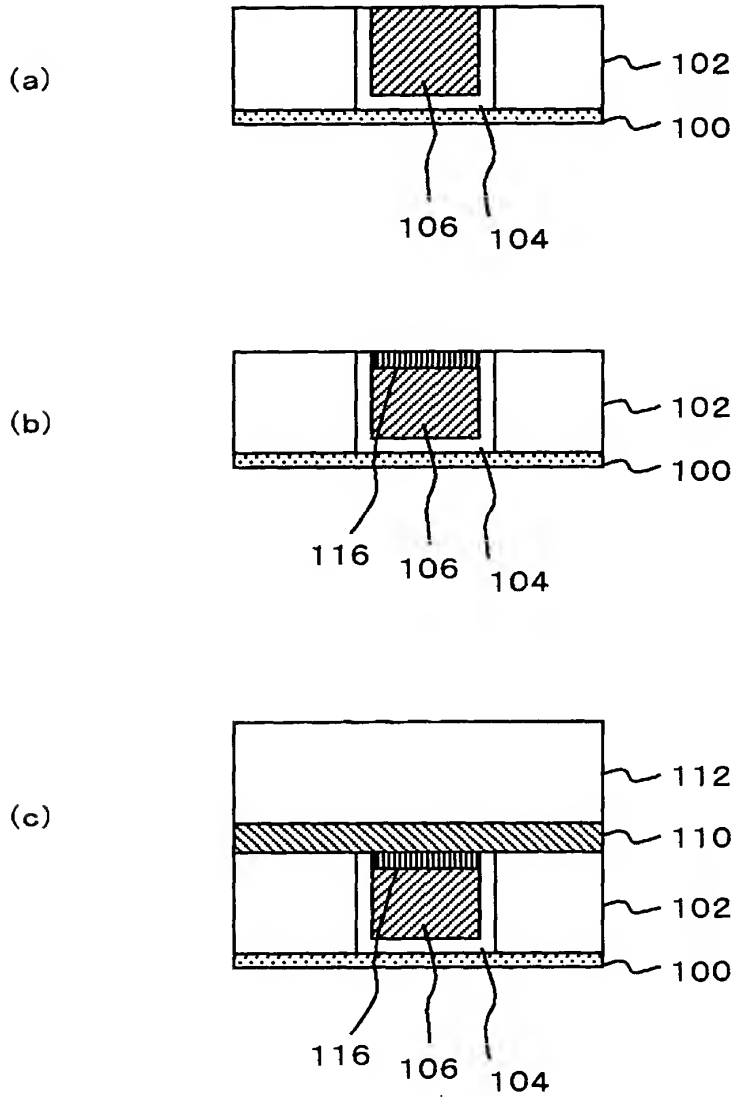
【図 8】



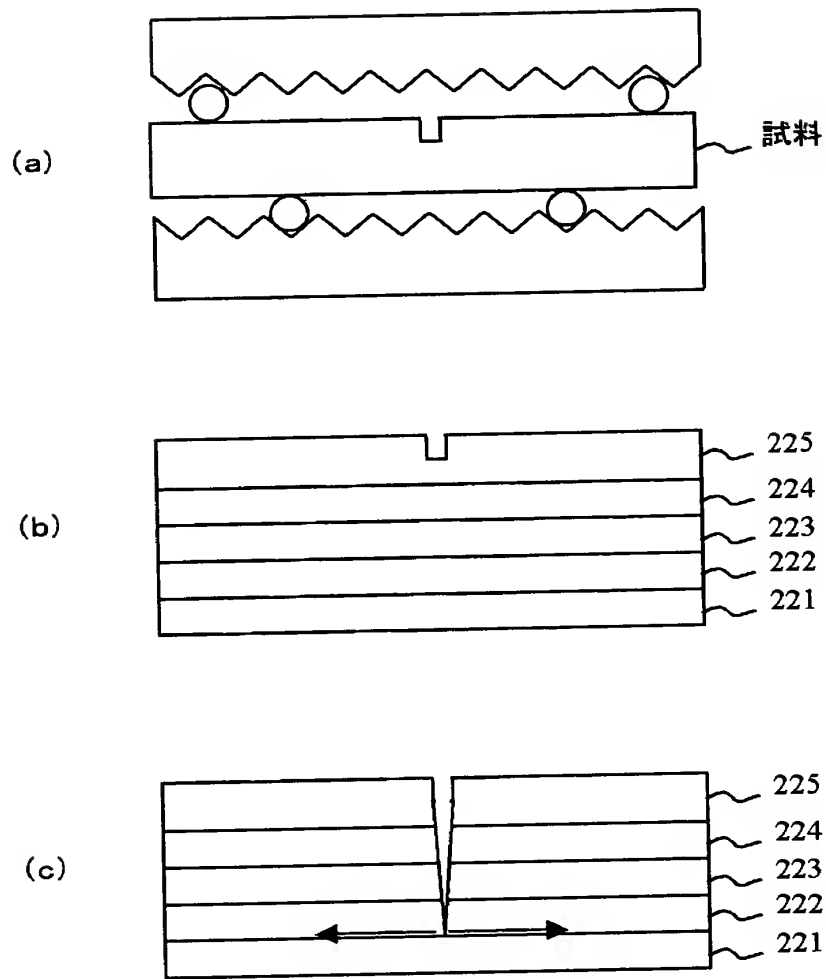
【図 9】



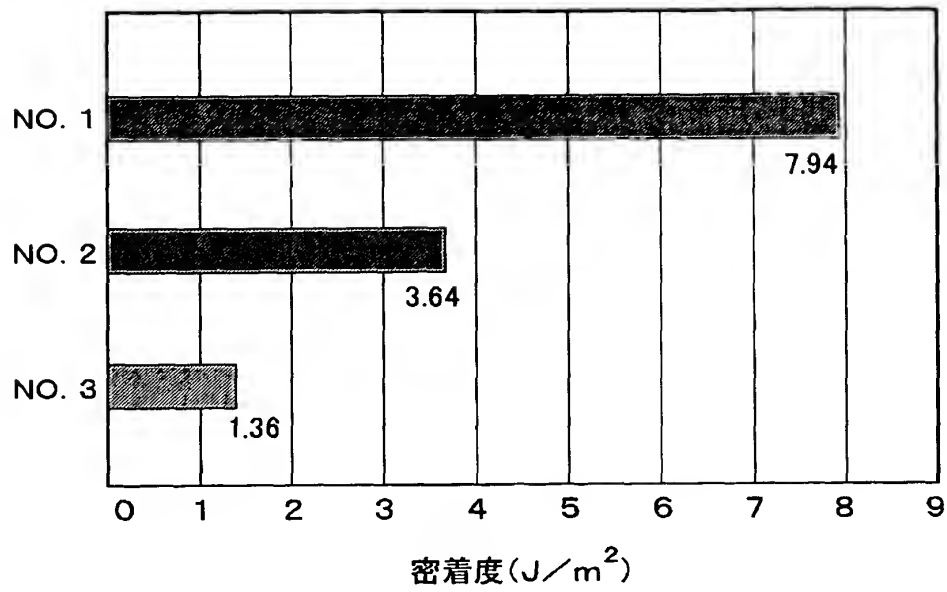
【図 1 0】



【図 1 1】

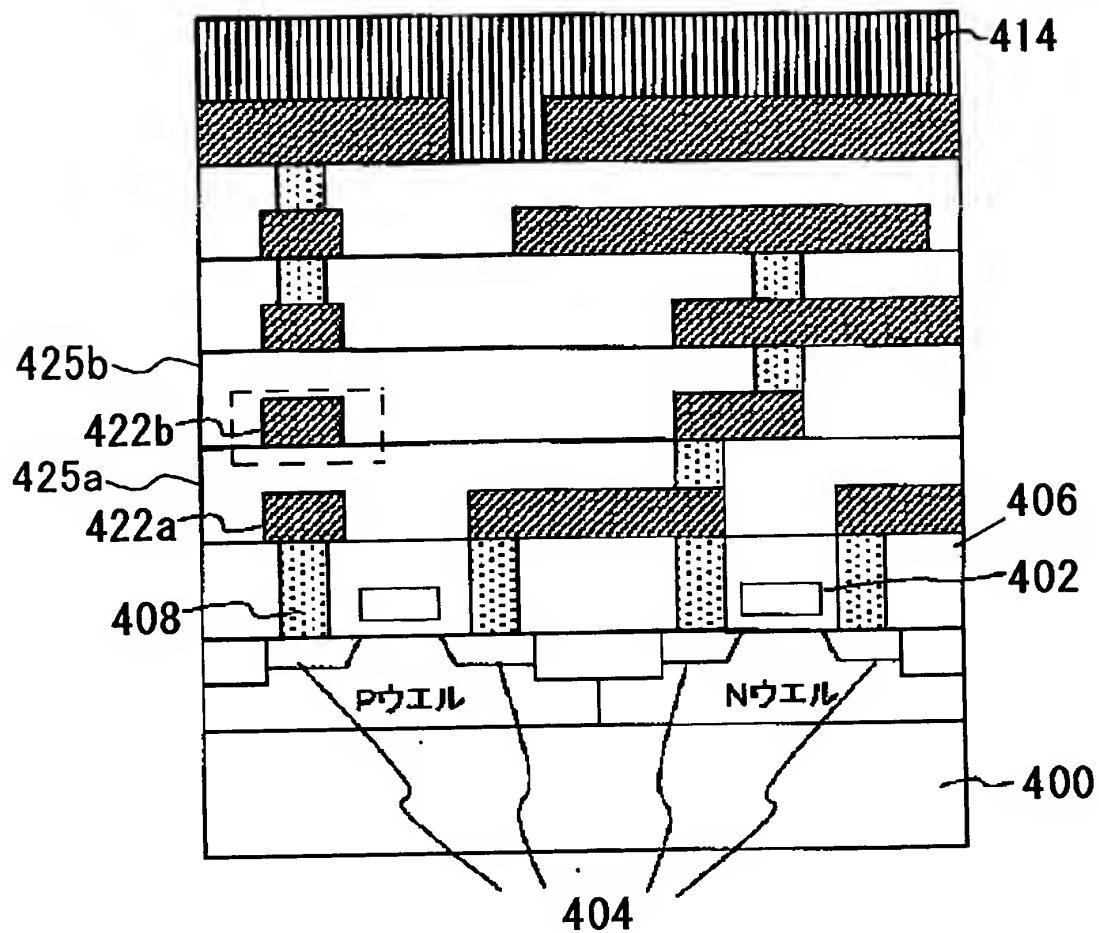


【図 12】





【図13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 層間絶縁膜の誘電率上昇をもたらすことなく、低誘電率膜と他の膜との間の密着性を向上させる。

【解決手段】 バリアメタル膜 1 0 4 および銅膜 1 0 6 からなる銅配線の上に、SiCN膜 1 0 8、BCB膜 1 1 0 およびMSQ膜 1 1 2 をこの順で積層する。BCB膜 1 1 0 は、ジビニルシロキサン・ビス・ベンゾシクロブテン単位を有するモノマーをプラズマ重合することにより得る。

【選択図】 図 4

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）

【整理番号】 74112706

【提出日】 平成15年 1月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-255134

【承継人】

【識別番号】 302062931

【氏名又は名称】 NECエレクトロニクス株式会社

【承継人代理人】

【識別番号】 100110928

【弁理士】

【氏名又は名称】 速水 進治

【電話番号】 03-3461-3687

【提出物件の目録】

【物件名】 承継人であることを証明する登記簿謄本 1

【援用の表示】 特願 2 0 0 2 - 3 1 8 4 8 8 の出願人名義変更届に添付  
のものを援用する。

【物件名】 承継人であることを証明する承継証明書 1

【援用の表示】 特願 2 0 0 2 - 3 1 8 4 8 8 の出願人名義変更届に添付  
のものを援用する。

【包括委任状番号】 0216935

【ブルーの要否】 要

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 2 3 7 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号  
氏 名 日本電気株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [302062931]

1. 変更年月日	2002年11月 1日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地
氏 名	NECエレクトロニクス株式会社